

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Juli 2004 (29.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/063232 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 8/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014110

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Dezember 2003 (12.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 00 320.7 9. Januar 2003 (09.01.2003) DE
103 19 199.2 29. April 2003 (29.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): KURARAY SPECIALITIES EUROPE GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65926 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PAPENFUHS, Bernd [DE/DE]; Rembrücker Weg 6a, 63179 Obertshausen (DE).
STEUER, Martin [DE/DE]; Platanenweg 18, 65835 Liederbach (DE).
GUTWEILER, Matthias [DE/DE]; Kastanienplatz 6, 65597 Hünfelden (DE).

(74) Anwälte: MAI, Peter usw.; John-F.-Kennedy-Strasse 4, 65189 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **CROSSLINKED POLYVINLY ACETALS**

(54) Bezeichnung: **VERNETZTE POLYVINYLLACETALE**

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing crosslinked polyvinyl acetals, according to which a vinyl alcohol copolymer is reacted with at least one polyaldehyde and is partly esterified.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyvinylacetalen, bei welchem man ein Vinylalkohol-Copolymer mit mindestens einem Polyaldehyd umgesetzt und teilweise verestert.

WO 2004/063232 A1

Vernetzte Polyvinylacetale

Die vorliegende Erfindung betrifft vernetzte Polyvinylacetale, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung, insbesondere für Verbundsicherheitsgläser.

Die Modifikation von Polyvinylalkohol mittels Acetalisierung, insbesondere mit n-Butyraldehyd, ist eine seit langem bekannte und genutzte Reaktion. Folien der auf diese Weise erhältlichen Polyvinylacetale, insbesondere Polyvinylbutyrale, werden wegen ihrer hohen Lichtbeständigkeit sowie ihrem sehr guten Klebevermögen als Zwischenschichten in Verbundsicherheitsgläsern, insbesondere in Automobilscheiben (Front- und Seitenscheiben), eingesetzt. Derartige Verbundgläser bieten ein hohes Maß an Sicherheit, da im Falle einer Stoßbeanspruchung die elastische Polyvinylacetalfolie die mechanische Energie absorbiert und die gegebenenfalls entstehenden Glassplitter an der Folie kleben bleiben.

Leider weisen jedoch Verbundsicherheitsgläser auf Basis konventioneller Polyvinylacetal-Typen häufig nur unzureichende mechanische Eigenschaften, insbesondere bei höheren Temperaturen größer 150 °C, auf. Dieses Problem lässt sich auch durch die Verwendung von Polyvinylacetalen mit höheren Molekulargewichten nur schwer lösen, da man an dieser Stelle u. a. aufgrund von Verarbeitungsproblemen (z. B. Blasenbildung, zu hohe oder zu niedrige Viskosität des Polyvinylacetals bei der Verarbeitungstemperatur, fehlende

Konstanz der Eigenschaften während der Verarbeitung) meist an die Grenzen des praktisch Machbaren stößt.

Aus diesem Grund schlägt die europäische Patentanmeldung EP 0 211 818 A1 vor, Polyvinylbutyrale einzusetzen, welche unter Verwendung von Aldehyden mit mindestens zwei Aldehydgruppen über intermolekulare Diacetalverknüpfungen vor oder während der Acetalisierungsreaktion des Polyvinylalkohols mit dem Butyraldehyd vernetzt wurden. Diese Art der Vernetzung führt jedoch aufgrund der sehr hohen Reaktivität von Aldehyden zu stark vernetzten, sehr hochmolekularen und daher teilweise unlöslichen Polyvinylbutyralen, welche für die Herstellung von Verbundsicherheitsgläsern hoher Qualität - falls überhaupt - nur begrenzt geeignet sind. Abgesehen davon sind die durch Di- oder Polyaldehyde vernetzten Polyvinylbutyrale unter den Bedingungen der thermoplastischen Verarbeitung des Polymeren (z. B. Extrusion) nicht ausreichend stabil, weshalb in Abhängigkeit von den angewendeten Temperaturen, Verweilzeiten, Scherraten etc. eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Spaltung der Vernetzungsstellen (Molekulargewichts-Abbau) erfolgt. Dieser Mangel an thermischer Stabilität erschwert insbesondere die Herstellung reproduzierbarer Produktqualitäten, da das Polymer auf Prozessschwankungen äußerst sensibel reagiert, und führt weiterhin zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Polyvinylacetale, insbesondere bei höheren Temperaturen.

In Anbetracht dieses Standes der Technik war es daher ein Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Polyvinylacetale mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, insbesondere bei höheren Temperaturen, vorzugsweise größer 150 °C, bereitzustellen. Dabei sollten die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale insbesondere zur Herstellung von Folien sowie insbesondere zur Herstellung von Verbundsicherheitsgläsern hoher Qualität geeignet sein, und aus diesem Grunde vorzugsweise eine verbesserte Konstanz der Materialeigenschaften,

insbesondere der mechanischen Eigenschaften, während der Verarbeitung zu Folien und zu Verbundsicherheitsgläsern aufweisen.

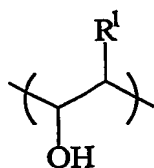
Der vorliegenden Erfindung lag weiterhin die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale anzugeben, welches auf einfache Art und Weise, großtechnisch und kostengünstig durchführbar ist.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war auch darin zu erblicken, besonders geeignete Anwendungsgebiete der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale aufzuzeigen.

Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch vernetzte Polyvinylacetale, welche durch ein Herstellungsverfahren mit allen Merkmalen des vorliegenden Patentanspruchs 1 erhältlich sind. Zweckmäßige Abwandlungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt. Weiterhin werden die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Polyvinylacetale sowie für die Anwendung besonders interessante Anwendungsformen und Anwendungsgebiete beansprucht.

Dadurch dass man ein Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyvinylacetalen bereitstellt, bei welchem man ein Polymer (A1) vernetzt, welches, bezogen auf sein Gesamtgewicht,

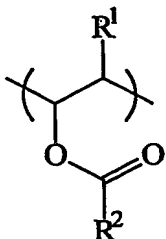
a.) 1,0 bis 99,9 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)



(1)

worin R¹ Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

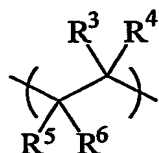
b.) 0 bis 99,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



(2)

worin R² Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt,

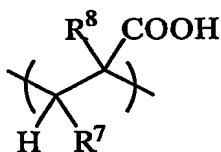
c.) 0 bis 70,0 Gew.-% von Struktureinheiten der Formel (3)



(3)

worin R³, R⁴, R⁵ und R⁶, jeweils unabhängig voneinander Reste mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1 bis 500 g/mol sind,

d.) 0,00001 bis 30,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (4)



(4)

worin R⁷ und R⁸, jeweils unabhängig voneinander, Wasserstoff, eine Carboxylgruppe, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere COOH-Gruppen als Substituenten aufweisen kann, oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt,

enthält,

wobei man, in beliebiger Reihenfolge,

(i) das Polymer (A1) mit mindestens einem Polyaldehyd der Formel (5) umsetzt,



(5)

worin R⁹ eine Bindung oder einen 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisenden Rest darstellt und n eine ganze Zahl größer gleich 2 ist,

und

- (ii) zumindest teilweise Gruppen der Formel (1) und der Formel (4) miteinander verestert,

gelingt es auf nicht ohne weiteres vorhersehbare Weise, vernetzte Polyvinylacetale zugänglich zu machen, welche insbesondere bei höheren Temperaturen, vorzugsweise größer 150 °C, verbesserte mechanischen Eigenschaften, vor allen einen höheren Speichermodul aufweisen.

Zugleich weisen die erfindungsgemäßen vernetzten Polyvinylacetale eine Reihe weiterer Vorteile auf. Hierzu gehören u. a.:

⇒ Die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale zeichnen sich durch eine verbesserte Konstanz ihrer Materialeigenschaften, insbesonderer ihrer mechanischen Eigenschaften, wie beispielsweise ihr Speichermodul, aus. Dieser Vorteil ist insbesondere bei höheren Temperaturen, insbesondere größer 150 °C, zu beobachten. Eine Veränderung der Vernetzungsdichte wie in EP 0 211 818 A1 kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht beobachtet werden, im Gegenteil die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale weisen eine deutlich verbesserte Konstanz ihrer Vernetzungsdichte auch bei höheren Temperaturen, insbesondere größer 150 °C, auf.

⇒ Die Gegenwart der polymergebundenen Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen in den erfindungsgemäßen Polymeren führt zu einer deutlichen Stabilisierung der über Acetalbrücken entwickelten Verbindungsstellen. Weiterhin erfüllen sie eine Puffer-Funktion und wirken auf diese Weise möglicherweise schädlichen Säure-Einflüssen, beispielsweise durch Hydrolyseprodukte von Antihafmitteln effektiv entgegen.

⇒ Die erfindungsgemäßen vernetzten Polyvinylacetale können auf einfache Art und Weise großtechnisch und kostengünstig erhalten werden. Dabei werden insbesondere durch die schonenden Vernetzungsbedingungen und die hierfür erforderlichen kurzen Vernetzungszeiten Oxidationsreaktionen und/oder andere thermisch induzierte Nebenreaktionen, welche in der Regel zu einer

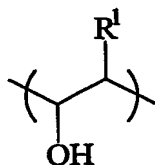
Verfärbung des Polymers führen und somit insbesondere für die Anwendung als (transparente) Verbundsicherheitsgläser eine Qualitätseinbuße bedeuten würden, vermieden.

⇒ Die Herstellung der erfindungsgemäßen vernetzten Polyvinylacetale kann sehr schnell und schonend erfolgen, so dass aufgrund der bereits zu Anfang hohen Molekulargewichte der Polyvinylacetale sehr kurze Extrusionsstrecken bzw. der Extruderverweilzeiten gewählt werden können.

⇒ Aufgrund ihres charakteristischen Eigenschaftsprofil eignen sich die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale insbesondere für Verbundsicherheitsgläser, welche auf einfache Art und Weise, großtechnisch und kostengünstig, insbesondere durch ein Extrusionsverfahren, hergestellt werden können. Dabei kommt in diesem Zusammenhang vor allem der Vorteil zu tragen, dass durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale sowohl eine Blasenbildung als auch Eigenschaftsschwankungen während der Verarbeitung weitestgehend vermieden werden und auf diese Weise Verbundsicherheitsgläser mit verbesserten optischen und mechanischen Eigenschaften unter hoher Reproduzierbarkeit zugänglich werden.

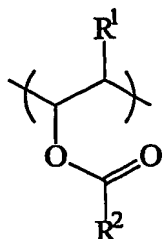
Die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale sind ausgehend von einem Polymer (A1) erhältlich, welches, bezogen auf sein Gesamtgewicht,

a.) 1,0 bis 99,9 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)



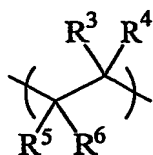
(1)

b.) 0 bis 99,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



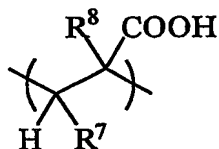
(2)

c.) 0 bis 70,0 Gew.-% von Struktureinheiten der Formel (3)



(3)

d.) 0,00001 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 30,0 Gew.-%,
Struktureinheiten der Formel (4)



(4)

enthält.

Dabei sind die jeweiligen Struktureinheiten natürlich voneinander verschieden, insbesondere umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Struktureinheit der Formel (3) nicht die Struktureinheiten der Formel (1), (2) und/oder (4).

Der Rest R¹ stellt jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl, vorzugsweise Wasserstoff, dar.

Der Rest R² kennzeichnet Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6

Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen Alkylrest mit 1 bis 6

Kohlenstoffatomen, zweckmäßigerweise eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-

Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl- oder eine n-Hexylgruppe,

vorteilhafterweise eine Methyl- oder eine Ethylgruppe, insbesondere eine

Methylgruppe.

Die Reste R^3 , R^4 , R^5 und R^6 sind jeweils unabhängig voneinander Reste mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1 bis 500 g/mol, zweckmäßigerweise Wasserstoff, ein gegebenenfalls verzweigter, aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls eine oder mehrere Carbonsäureamid- und/oder Sulfonsäuregruppen enthalten kann.

Der Rest R^7 ist Wasserstoff, eine Carboxylgruppe (COOH), eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere COOH-Gruppen als Substituent aufweisen kann, oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, zweckmäßigerweise Wasserstoff oder eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl- oder eine n-Hexylgruppe.

Der Rest R^8 bezeichnet Wasserstoff, eine Carboxylgruppe, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere COOH-Gruppen als Substituent aufweisen kann, oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, zweckmäßigerweise Wasserstoff oder eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl- oder eine n-Hexylgruppe. Besonders bevorzugte Reste R^8 umfassen Wasserstoff, eine Methylgruppe und $-CH_2COOH$.

Besonders bevorzugte Struktureinheiten der Formel (3) leiten sich von geradkettigen oder verzweigten Olefinen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, (Meth)acrylamiden und/oder Ethylensulfonsäure ab. Dabei haben sich Olefine, insbesondere solche mit einer endständigen C-C-Doppelbindung, die vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, insbesondere Ethylen, als ganz besonders günstig erwiesen. Weiterhin führen auch Struktureinheiten (3), die sich von Acrylamidopropenylsulfonsäure (AMPS) ableiten, erfindungsgemäß zu ganz besonders vorteilhaften Ergebnissen.

Besonders bevorzugte Struktureinheiten der Formel (4) leiten sich von (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und/oder Itaconsäure ab.

Die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (2) ist vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 40 mol-%, zweckmäßigerweise im Bereich von 0,5 bis 25,0 mol-%, insbesondere im Bereich von 1,0 bis 15,0 mol-%, jeweils bezogen auf die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (1) und (2). Dabei wird gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Polymer (A1) eingesetzt, welches bezogen auf die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (1) und (2) 1,0 bis 2,0 mol-% Struktureinheiten der Formel (2) enthält. Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Polymer (A1) eingesetzt, welches bezogen auf die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (1) und (2) 3,0 bis 7,0 mol-% Struktureinheiten der Formel (2) enthält. Gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Polymer (A1) eingesetzt, welches bezogen auf die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (1) und (2) 10,0 bis 15,0 mol-% Struktureinheiten der Formel (2) enthält.

Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Polymer (A1), jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht, > 50,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise > 60,0 Gew.-%, vorteilhafterweise > 70,0 Gew.-%, insbesondere > 80,0 Gew.-% an Struktureinheiten der Formel (1) und/oder (2). Besonders vorteilhafte Ergebnisse können dabei mit Polymeren (A1) erzielt werden, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, > 85,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise > 90,0 Gew.-%, vorteilhafterweise > 95,0 Gew.-%, insbesondere > 99,0 Gew.-% an Struktureinheiten der Formel (1) und/oder (2) enthalten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann das Polymer (A1) einen syndiotaktischen, isotaktischen und/oder ataktischen Kettenaufbau besitzen. Weiterhin kann es sowohl als random- als auch als Blockcopolymer vorliegen.

Die Viskosität des Polymers (A1) ist erfindungsgemäß von untergeordneter Bedeutung, prinzipiell können sowohl niedermolekulare als auch hochmolekulare Polymere (A1) eingesetzt werden. Dennoch hat es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ganz besonders günstig erwiesen, dass das Polymer (A1) eine Viskosität im Bereich von 1 bis 70 mPas, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 40 mPas, insbesondere im Bereich von 3 bis 30 mPas, aufweist (gemessen als 4 Gew.-%-ige wässrige Lösung nach Höppler bei 20°C, DIN 53015).

Weiterhin unterliegen die Polymere (A1) hinsichtlich ihrem Molekulargewicht keinen besonderen Beschränkungen, für die Zwecke der vorliegenden Erfindung haben sich jedoch Polymere (A1) mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichtes von mindestens 20.000 g/mol ganz besonders bewährt. Dabei wird das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes vorzugsweise mittels Gelpermeationschromatographie, zweckmäßigerweise unter Verwendung einer Polyethylenoxid-Kalibrierung, bestimmt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere (A1) kann auf an sich bekannte Weise in einem zweistufigem Verfahren erfolgen. In einem ersten Schritt wird der entsprechende Vinylester in einem geeigneten Lösungsmittel, in der Regel Wasser oder ein Alkohol, wie Methanol, Ethanol, Propanol und/oder Butanol, unter Verwendung eines geeigneten Radikalstarters, radikalisch polymerisiert. Wird die Polymerisation in der Gegenwart radikalisch copolymerisierbarer Monomere durchgeführt, so erhält man die entsprechenden Vinylester-Copolymere.

Das Vinylester(co)polymer wird dann in einem zweiten Schritt, üblicherweise durch Umesterung mit Methanol, verseift, wobei man den Verseifungsgrad auf an sich bekannte Weise, beispielsweise durch Variation der Katalysatorkonzentration, der Reaktionstemperatur und/oder der Reaktionszeit, gezielt einstellen kann. Für weitere Details wird auf die gängige Fachliteratur, insbesondere auf Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition on CD-Rom Wiley-VCH, 1997, Keyword: *Poly(Vinyl Acetals)* und die dort angegebenen Literaturstellen verwiesen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die vernetzten Polyvinylacetale erhalten, indem man, in beliebiger Reihenfolge,

- (i) das Polymer (A1) mit mindestens einem Polyaldehyd der Formel (5) umsetzt



und

- (ii) zumindest teilweise Gruppen der Formel (1) und der Formel (4) miteinander verestert.

Dabei bezeichnet R^9 eine Bindung oder einen 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisenden Rest, vorzugsweise eine aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Gruppe mit zweckmäßigerweise 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 12, insbesondere 2 bis 10, Kohlenstoffatomen.

Der Index n ist eine ganze Zahl größer gleich 2, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 10, zweckmäßigerweise im Bereich von 2 bis 6, insbesondere 2 oder 3. Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist n gleich 2.

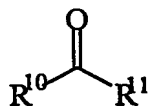
Erfindungsgemäß ganz besonders geeignete Verbindungen der Formel (5) umfassen Glyoxyl, Propandial, n-Butandial, Glutardialdehyd, n-Hexandial, n-Heptandial, n-Octandial, n-Nonadial, n-Decandial, n-Undecandial, n-

Dodecandial, 4,4'-Ethylendioxydibenzaldehyd und 2-Hydroxyhexandial, insbesondere Glutardialdehyd und n-Nonandial.

Die Menge des Polyaldehyds (5) kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung prinzipiell beliebig gewählt werden, jedoch hat es sich für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ganz besonders bewährt, bezogen auf das Gesamtgewicht an Polymer (A1), 0,001 bis 1,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise 0,005 bis 2,0 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1,0 Gew.-%, Polyaldehyd (5) einzusetzen.

Die Durchführung der Schritte (i) und (ii) kann in beliebiger Reihenfolge erfolgen, d. h. es ist möglich, zunächst Schritt (i) und dann Schritt (ii) oder zunächst Schritt (ii) und dann Schritt (i) oder aber auch gleichzeitig beide Schritte durchzuführen. Jedoch hat es sich für die Zwecke der vorliegenden Erfindung als ganz besonders günstig erwiesen, zunächst Schritt (i) und dann Schritt (ii) durchzuführen.

Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gibt man weiterhin zu einem beliebigen Zeitpunkt mindestens eine Verbindung der Formel (6) zu



(6)

Die Reste R^{10} und R^{11} sind jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen. Dabei können diese Alkyl- und Arylreste mit einer oder mehreren Hydroxyl-, Sulfonsäuregruppen und/oder Halogenatomen, wie Fluor, Chlor, Brom, Iod, substituiert sein. Zu den bevorzugten Verbindungen der Formel (6) gehören Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, iso-Butyraldehyd, 2-Ethoxybutyraldehyd, Paraldehyd, 1,3,5-Trioxan, Capronaldehyd, 2-Ethylhexanal, Pelargonaldehyd, 3,5,5-

Trimethylhexanal, 2-Formyl-benzoesulfonsäure, Aceton, Ethylmethylketon, Butylethylketon und/oder Ethylhexylketon.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich der Einsatz von Aldehyden, d. h. von Verbindungen der Formel (6) mit R^{10} = Wasserstoff und R^{11} = Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder eine iso-Propylgruppe, vorzugsweise von Formaldehyd und/oder n-Butyraldehyd, insbesondere von n-Butyraldehyd, ganz besonders bewährt.

Das Verhältnis der Komponenten (5) und (6) wird vorzugsweise folgendermaßen gewählt

- (1) 95,00 bis 99,99 Gewichtsteile mindestens einer Verbindung (6)
- (2) 0,01 bis 5,00 Gewichtsteile mindestens eines Polyaldehyds (5), wobei sich die angegebenen Gewichtsteile vorzugsweise zu 100,00 Gewichtsteilen ergänzen.

Die Umsetzung des Polymers (A1) mit der Verbindung (5) und/oder (6) erfolgt vorzugsweise in mindestens einem inerten Lösungsmittel, wobei der Begriff „inertes Lösungsmittel“ für solche Lösungsmittel steht, die unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen nicht den Ablauf der gewünschten Reaktion stören bzw. gar verhindern. Ein in diesem Zusammenhang besonders zweckmäßiges Lösungsmittel ist Wasser.

Weiterhin führt man die Reaktion günstigerweise in Gegenwart saurer Katalysatoren durch. Geeignete Säuren umfassen sowohl organische Säuren, wie beispielsweise Essigsäure als auch mineralische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Salpetersäure, wobei sich der Einsatz von Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Salpetersäure in der Technik besonders bewährt hat. Die Durchführung der Reaktion erfolgt vorzugsweise derart, dass man das Polymer (A1) in wässriger Lösung vorlegt, die Verbindung (5) und/oder (6) in diese Lösung einträgt und anschließend den sauren Katalysator zutropft.

Die Veresterung (ii) kann auf an sich bekannte Weise erfolgen, wobei es sich jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ganz besonders günstig erwiesen hat, die Vernetzung, gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Weichmachers, bei Massetemperaturen im Bereich von 80 bis 280°C, vorzugsweise im Bereich von 120 bis 280°C, insbesondere im Bereich von 140 bis 260°C, thermisch durchzuführen.

Die thermische Vernetzung des Polyvinylacetals kann dabei mit allen dem Fachmann bekannten beheizbaren Aggregaten, wie z.B. Öfen, Knetern, Extrudern, Pressen oder Autoklaven durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die thermische Vernetzung jedoch in Extrudern oder in Knetaggregaten, da diese eine gute Homogenisierung mit dem/den Weichmachern, der/die in einer bevorzugten Ausführungsform enthalten ist/sind, gewährleisten. Die Vernetzung ist dabei erkennbar an dem im Vergleich zum unvernetzten Polyvinylacetal höheren Molekulargewicht des vernetzten Polyvinylacetals.

Der Grad der Vernetzung kann - je nach Anwendung - frei gewählt werden. Dennoch hat es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ganz besonders zweckmäßig erwiesen, dass mindestens 10 mol-%, vorzugsweise mindestens 20 mol-%, zweckmäßigerweise mindestens 30 mol-%, insbesondere mindestens 40 mol-%, aller ursprünglich im Polyvinylacetal enthaltenen Carboxylgruppen verestert werden. Dabei ist der Gehalt an Carboxylgruppen, bezogen auf das Gesamtgewicht des vernetzten Polyvinylacetals, vorzugsweise kleiner gleich 10,0 Gew.-% und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,00001 bis 10,0 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,001 bis 10,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise im Bereich von 0,01 bis 5,0 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 0,01 bis 2,0 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen, vernetzten Polyvinylacetale enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform Weichmacher. Als Weichmacher können dabei alle dem Fachmann bekannten Weichmacher eingesetzt werden. Der

Weichmacher wird dabei in üblichen Mengen eingesetzt, die dem Fachmann bekannt sind. Bekannte Weichmacher für Polyvinylacetale, insbesondere für Polyvinylbutyrale sind dabei die Ester aliphatischer Mono- und Dicarbonsäuren mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen bzw. Oligoalkylen-Glykolethern, Phosphorsäureester sowie verschiedene Phthalate, wie sie zum Beispiel in der US-A-5 137 954 offenbart werden. Vorzugsweise eingesetzt werden jedoch die Diester von Di-, Tri- und Tetraethylenglykolen mit aliphatischen Monocarbonsäuren, Adipinsäure-Dialkylester sowie die in der nicht-veröffentlichten DE-A-101 00 681 beschriebenen Dibenzoate von Alkylen- und Polyalkylenglykolen.

Mögliche Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen vernetzten Polyvinylacetale sind dem Fachmann offensichtlich. Sie eignen sich insbesondere für alle Anwendungen, die für vernetzte Polyvinylacetale, insbesondere für Polyvinylformale und/oder Polyvinylbutyrale vorgezeichnet sind. Besonders bevorzugte Anwendungsgebiete umfassen ihre Verwendung als Folien, insbesondere für Verbundgläser, welche vorzugsweise durch direkte Extrusion mit Hilfe von Breitschlitzdüsen hergestellt werden können. Weitere Details zur Extrusion von Polyvinylacetalen und zur Herstellung von Polyvinylacetal-, insbesondere von Polyvinylbutyral-Folien, sind dem Fachmann aus der Fachliteratur hinlänglich bekannt.

Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugtes Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale sind Flächengebilde, insbesondere Folien, vorzugsweise mit einer Dicke im Bereich von 0,5 μm bis 1 mm. Die erfindungsgemäßen Folien können dabei weitere, übliche Zusätze, wie z.B. Oxidationsstabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Farbstoffe, Füllstoffe, Pigmente und/oder Antihafmittel enthalten.

Darüber hinaus sind die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale auch für die Beschichtung von Substraten, insbesondere von Holz, Metall, Kunststoff, Glas,

Textilien, Papier, Leder sowie keramischen und mineralischen Untergründen, besonders geeignet. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch Beschichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale.

Die Beschichtungen können weiterhin Polymerharze, Weichmacher, Pigmente, Füllstoffe, Stabilisatoren, Haftungsverbesserer, rheologische Hilfsmittel, den pH-Wert beeinflussende Additive und/oder Additive, die chemische Reaktionen sowohl zwischen dem erfindungsgemäßen Polyvinylacetal und anderen Polymerharzen als auch zwischen den anderen Polymerharzen untereinander katalysieren, enthalten.

Die erfindungsgemäße Beschichtung kann auf an sich bekannte Weise sowohl als Pulver, das anschließend vorzugsweise bei erhöhter Temperatur aufgeschmolzen und vernetzt wird, als auch aus vorzugsweise organischer Lösung mittels dem Fachmann bekannten Beschichtungsverfahren erfolgen. Dabei wird beim Aufbringen aus Lösung vorzugsweise das erfindungsgemäß zu vernetzende Polyvinylacetal, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bindemitteln sowie gegebenenfalls anderen Bestandteilen, wie beispielsweise Weichmachern, Pigmenten, Füllstoffen, Stabilisatoren, Haftungsverbesserern, rheologischen Hilfsmitteln, im Lösemittel oder Lösemittelgemisch gelöst und dann auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht. Die erfindungsgemäße Vernetzung erfolgt vorzugsweise nach Abdampfen des Lösungsmittels, zweckmäßigerweise bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 200 °C. Dabei wird die Vernetzungsreaktion günstigerweise durch pH-Wert senkende Additive, wie beispielsweise organische und/oder anorganische Säuren, unterstützt.

Bei Anwendung in Beschichtungen zeigt sich die Vernetzung in einer Zunahme der Lösungsmittelbeständigkeit der Beschichtung sowie einer Zunahme des Molekulargewichts im Vergleich zum unvernetzten Polyvinylacetal.

Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung eignen sich die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale insbesondere auch zur Herstellung ionenleitfähiger Zwischenschichten für elektrochrome Systeme.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyvinylacetalen, bei welchem man ein Polymer (A1) vernetzt, welches, bezogen auf sein Gesamtgewicht,

a.) 1,0 bis 99,9 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)



worin R¹ Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

b.) 0 bis 99,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



worin R² Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt,

c.) 0 bis 70,0 Gew.-% von Struktureinheiten der Formel (3)



worin R³, R⁴, R⁵ und R⁶, jeweils unabhängig voneinander Reste mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1 bis 500 g/mol sind,

d.) 0,00001 bis 30,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (4)



worin R⁷ und R⁸, jeweils unabhängig voneinander, Wasserstoff, eine Carboxylgruppe, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

die gegebenenfalls eine oder mehrere COOH-Gruppen als Substituenten aufweisen kann, oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt,

enthält,

dadurch gekennzeichnet, dass man, in beliebiger Reihenfolge,

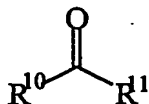
- (i) das Polymer (A1) mit mindestens einem Polyaldehyd der Formel (5) umsetzt,



worin R^9 eine Bindung oder einen 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisenden Rest darstellt und n eine ganze Zahl größer gleich 2 ist,

und

- (ii) zumindest teilweise Gruppen der Formel (1) und der Formel (4) miteinander verestert.
2. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung (5) mit $n = 2$ oder 3 einsetzt.
 3. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung (5) einsetzt, bei R^9 eine aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Gruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.
 4. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man Glutardialdehyd und/oder n-Nonandial als Verbindung (5) einsetzt.
 5. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man zu einem beliebigen Zeitpunkt mindestens eine Verbindung der Formel (6) zugibt,



(6)

worin R¹⁰ und R¹¹ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen sind.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man n-Butyraldehyd als Verbindung (6) einsetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - (1) 95,00 bis 99,99 Gewichtsteile mindestens einer Verbindung (6)
 - (2) 0,01 bis 5,00 Gewichtsteile mindestens eines Polyaldehyds (5)einsetzt, wobei sich die angegebenen Gewichtsteile zu 100,00 Gewichtsteilen ergänzen.
8. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Veresterung (ii), gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Weichmachers, bei Masstemperaturen im Bereich von 80 bis 280°C durchführt.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung in einem Extruder, Knetaggregat oder einem anderen beheizbaren Aggregat durchgeführt wird.
10. Vernetztes Polyvinylacetal erhältlich durch ein Verfahren gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche.
11. Polyvinylacetal gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass dessen Gesamtgehalt an veresterten und nicht-veresterten Carboxylgruppenkleiner gleich 10,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyvinylacetals, ist.

12. Polyvinylacetal gemäß Anspruch 10 und/oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass es Weichmacher enthält.
13. Formmasse enthaltend ein Polyvinylacetal gemäß mindestens einem der Ansprüche 10 bis 12.
14. Folie enthaltend ein Polyvinylacetal gemäß mindestens einem der Ansprüche 10 bis 12.
15. Verwendung einer Folie gemäß Anspruch 14 zur Herstellung von Verbundsicherheitsgläsern.
16. Beschichtung enthaltend ein Polyvinylacetal gemäß mindestens einem der Ansprüche 10 bis 12.
17. Verwendung eines Polyvinylacetals gemäß mindestens einem der Ansprüche 10 bis 12 zur Herstellung ionenleitfähiger Zwischenschichten für elektrochrome Systeme.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/14110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F8/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 332 899 A (G. F. D'ALELIO) 26 October 1943 (1943-10-26) the whole document	1
A	EP 1 180 529 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 20 February 2002 (2002-02-20) claims 1-14	1
A	EP 0 211 818 A (MONSANTO COMPANY) 25 February 1987 (1987-02-25) cited in the application claims 1-30	1
A	US 5 332 774 A (J. A. KLANG) 26 July 1994 (1994-07-26) the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 June 2004

Date of mailing of the international search report

18/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP03/14110

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2332899	A	26-10-1943	NONE	
EP 1180529	A	20-02-2002	DE 10040171 A1 AT 228146 T DE 50100059 D1 EP 1180529 A1 US 2002040078 A1	07-03-2002 15-12-2002 02-01-2003 20-02-2002 04-04-2002
EP 0211818	A	25-02-1987	AT 64401 T AU 581092 B2 AU 5943486 A CA 1276744 C DE 3679737 D1 EP 0211818 A1 JP 2594243 B2 JP 8231639 A JP 2523282 B2 JP 62010106 A MX 165554 B US 4902464 A US 4874814 A US 4814529 A	15-06-1991 09-02-1989 08-01-1987 20-11-1990 18-07-1991 25-02-1987 26-03-1997 10-09-1996 07-08-1996 19-01-1987 23-11-1992 20-02-1990 17-10-1989 21-03-1989
US 5332774	A	26-07-1994	US 5380597 A	10-01-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen
PCT/EP 03/14110

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F8/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2 332 899 A (G. F. D'ALELIO) 26. Oktober 1943 (1943-10-26) das ganze Dokument	1
A	EP 1 180 529 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 20. Februar 2002 (2002-02-20) Ansprüche 1-14	1
A	EP 0 211 818 A (MONSANTO COMPANY) 25. Februar 1987 (1987-02-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-30	1
A	US 5 332 774 A (J. A. KLANG) 26. Juli 1994 (1994-07-26) das ganze Dokument	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Juni 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/06/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 03/14110

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2332899	A	26-10-1943	KEINE	
EP 1180529	A	20-02-2002	DE 10040171 A1	07-03-2002
			AT 228146 T	15-12-2002
			DE 50100059 D1	02-01-2003
			EP 1180529 A1	20-02-2002
			US 2002040078 A1	04-04-2002
EP 0211818	A	25-02-1987	AT 64401 T	15-06-1991
			AU 581092 B2	09-02-1989
			AU 5943486 A	08-01-1987
			CA 1276744 C	20-11-1990
			DE 3679737 D1	18-07-1991
			EP 0211818 A1	25-02-1987
			JP 2594243 B2	26-03-1997
			JP 8231639 A	10-09-1996
			JP 2523282 B2	07-08-1996
			JP 62010106 A	19-01-1987
			MX 165554 B	23-11-1992
			US 4902464 A	20-02-1990
			US 4874814 A	17-10-1989
			US 4814529 A	21-03-1989
US 5332774	A	26-07-1994	US 5380597 A	10-01-1995